

Docket No. 220143US2/rm



752

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hisaji OYAKE, et al.

GAU: 1752

SERIAL NO: 10/083,596

EXAMINER:

FILED: February 27, 2002

FOR: METHOD FOR PRODUCING PHOTORESIST MASTER FOR OPTICAL INFORMATION MEDIUM, AND
METHOD FOR PRODUCING STAMPER FOR OPTICAL INFORMATION MEDIUM

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-053030	February 27, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Surinder Sachar

Registration No. 34,423



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月27日

出願番号

Application Number:

特願2001-053030

[ST.10/C]:

[JP2001-053030]

出願人

Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2002年 2月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3010636

【書類名】 特許願

【整理番号】 2001P030

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 小宅 久司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 高畑 広彰

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法および光情報媒体用スタンプの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にフォトレジスト層を形成し、このフォトレジスト層上からレーザービームを照射してフォトレジスト層に潜像を形成し、この潜像を現像して凹凸パターンを形成することによりフォトレジスト原盤を製造するに際し、

基板とフォトレジスト層との間に、フォトレジスト層に接して、前記レーザービームの波長において光吸収性を示す光吸収層を設ける光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【請求項 2】 前記光吸収層が、前記レーザービームの波長において光吸収性をもつ有機化合物を含有する請求項 1 の光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【請求項 3】 前記有機化合物として光重合開始剤および／または染料を用いる請求項 2 の光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【請求項 4】 前記レーザービームの波長を λ_E とし、フォトレジスト層の厚さを t_R としたとき、

$$t_R / \lambda_E \leq 0.6$$

である請求項 1 ～ 3 のいずれかの光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【請求項 5】 前記レーザービームの波長を λ_E とし、フォトレジスト層に形成される前記凹凸パターンの最小幅を W_P としたとき、

$$W_P / \lambda_E \leq 0.9$$

である請求項 1 ～ 4 のいずれかの光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかの方法により製造された光情報媒体用フォトレジスト原盤を用い、前記フォトレジスト層に形成した前記凹凸パターンを金属膜に転写することによりスタンプを製造する光情報媒体用スタンプの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グループやプリピットなどの凹凸パターンを有する光情報媒体を製造する際に用いるスタンプを製造する方法と、このスタンプの製造に用いるフォトレジスト原盤を製造する方法とに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

光ディスクには、追記または書き換えが可能な光記録ディスクおよび再生専用ディスクがある。光記録ディスクは、ディスク基板上に記録層を形成したものであり、ディスク基板の表面にはトラッキング用等のためにグループ（案内溝）が設けられる。一方、再生専用ディスクでは、ディスク基板表面に、情報をもつピットが一体的に形成される。

【 0 0 0 3 】

ディスク基板は、ピットやグループのネガパターンを設けたスタンプを用いて、樹脂を射出成形したり、転写したりすることにより製造される。上記スタンプは、通常、Ni等からなる金属膜から構成される。このスタンプを作製するためには、まず、スタンプの型となるフォトレジスト原盤を作製する。

【 0 0 0 4 】

フォトレジスト原盤は、一般に以下の工程により製造される。まず、ガラス基板表面にフォトレジスト層を形成する。次いで、レーザビーム等のパターンニング用ビームによりフォトレジスト層を露光して潜像パターンを形成した後、現像する。これにより、フォトレジスト層に凹凸パターンが形成されて、フォトレジスト原盤が得られる。

【 0 0 0 5 】

このフォトレジスト原盤を用いてスタンプを作製するためには、フォトレジスト層表面に導電性を付与するために、スパッタリングや無電解めっきなどによりNi薄膜等の金属薄膜を形成する。次に、この金属薄膜を下地として電鍍を行い、Ni等からなる電鍍膜を形成する。次いで、金属薄膜および電鍍膜からなる積層体をフォトレジスト層から剥離する。この積層体は、スタンプ（マスタ盤）と

して用いることができるが、さらにマザー盤を作製し、これをスタンパとして用いることもできる。マザー盤は、マスタ盤の表面に電鍍膜を形成し、この電鍍膜を剥離することにより作製する。この際、マスタ盤の表面を酸化させるなどして、電鍍膜の剥離が容易となるようにしておく。同様な作業により、マザー盤を用いてチャイルド盤を作製し、これをスタンパとして用いることもできる。

【0006】

フォトレジスト原盤の製造工程において、フォトレジスト層に形成される潜像パターンの最小幅は、フォトレジスト層表面におけるレーザビームのスポット径により制限される。ビームスポット径 w は、レーザ波長を λ 、照射光学系の対物レンズの開口数を NA としたとき、 $w = k \cdot \lambda / NA$ で表される。なお、 k は、対物レンズの開口形状、入射光束の強度分布によって決定される定数である。

【0007】

しかし、スポット径による限界を理論的には超えない幅のパターンであっても、フォトレジスト層の膜減りが生じてパターン高さが減少したり、パターンにダレが生じてシャープさが不十分となったりしやすい。これは、フォトレジスト層とガラス基板との界面においてレーザビームが反射することが大きな原因と考えられる。反射したレーザビームはフォトレジスト層に戻るため、多重露光状態となって潜像パターンを鈍らせると考えられる。このような反射を防止するため、特開平4-263140号公報では、光ディスク用スタンパの製造に用いる無反射コート付きガラス原盤を提案している。同公報に具体的に開示されている無反射コートは、 MgF_2 膜（単層反射防止膜）および誘電体多層膜（多層反射防止膜）であり、いずれも無機材料膜であって、光の干渉を利用した反射防止効果を示すものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記特開平4-263140号公報の記載に基づき、無機材料膜からなる無反射コートを設けた基板を用いてフォトレジスト原盤を作製し、このフォトレジスト原盤を用いてスタンパを作製した。しかし、露光波長の半分程度の最小幅をもつ微細なパターンを形成した場合、無反射コートを設けても、パ

ターン高さの減少を抑える効果は小さく、また、パターンのシャープさはほとんど改善されなかった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、光情報媒体の製造に用いるフォトレジスト原盤において、露光波長の半分程度の最小幅をもつ微細なパターンを形成するに際し、パターン高さの減少を抑え、また、パターンのダレを改善することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

このような目的は、下記（１）～（６）の本発明により達成される。

（１） 基板上にフォトレジスト層を形成し、このフォトレジスト層上からレーザービームを照射してフォトレジスト層に潜像を形成し、この潜像を現像して凹凸パターンを形成することによりフォトレジスト原盤を製造するに際し、

基板とフォトレジスト層との間に、フォトレジスト層に接して、前記レーザービームの波長において光吸収性を示す光吸収層を設ける光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

（２） 前記光吸収層が、前記レーザービームの波長において光吸収性をもつ有機化合物を含有する上記（１）の光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

（３） 前記有機化合物として光重合開始剤および／または染料を用いる上記（２）の光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

（４） 前記レーザービームの波長を λ_E とし、フォトレジスト層の厚さを t_R としたとき、

$$t_R / \lambda_E \leq 0.6$$

である上記（１）～（３）のいずれかの光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

（５） 前記レーザービームの波長を λ_E とし、フォトレジスト層に形成される前記凹凸パターンの最小幅を W_P としたとき、

$$W_P / \lambda_E \leq 0.9$$

である上記（１）～（４）のいずれかの光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

（６） 上記（１）～（５）のいずれかの方法により製造された光情報媒体用

フォトレジスト原盤を用い、前記フォトレジスト層に形成した前記凹凸パターンを金属膜に転写することによりスタンプを製造する光情報媒体用スタンプの製造方法。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明では、前記したようにしてフォトレジスト原盤を製造する際に、基板とフォトレジスト層との間に、フォトレジスト層に接して、使用するレーザビームの波長において光吸収性を示す光吸収層を設ける。

【 0 0 1 2 】

この光吸収層は、光吸収性をもつ有機化合物（以下、光吸収剤ともいう）を含有することが好ましい。光吸収剤としては、光重合開始剤および／または染料を用いることが好ましい。一般に、光重合開始剤は光硬化型樹脂と共に用いられ、紫外線等の光を吸収してラジカルを発生する有機化合物である。本発明では、光重合開始剤として、ベンゾフェノン系化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

光吸収剤を含有する光吸収層は、通常、以下の手順で形成することが好ましい。まず、光吸収剤を溶媒に溶解して塗布液を調製する。塗布液には、光吸収剤のほか、必要に応じ熱架橋性化合物を含有させる。光吸収剤に加え熱架橋性化合物を含有する塗膜を形成した後、加熱して塗膜を硬化し、次いで硬化塗膜上にフォトレジスト層を形成すれば、光吸収層とフォトレジスト層との間での混合を抑制することができる。また、このほか、フォトレジスト層との接着性を向上させる接着助剤、吸光剤、界面活性剤などの各種添加物を、必要に応じて塗布液に添加してもよい。なお、基板と光吸収層との間に、光吸収層の接着性を向上させるために、カップリング剤層を設けてもよい。

【 0 0 1 4 】

光吸収層の厚さは特に限定されず、十分な光吸収性が得られるように適宜決定すればよいが、通常、1～300nmとすることが好ましい。光吸収層が薄すぎると、十分な光吸収性を得ることが困難となる。一方、光吸収層を著しく厚くしても、光吸収性が顕著に向上するわけではないので、上記範囲を超える厚さとする

必要はない。

【 0 0 1 5 】

本発明では、使用するレーザービームの波長を λ_E とし、フォトレジスト層の厚さを t_R としたとき、

$$t_R / \lambda_E \leq 0.6$$

であるとき、特に

$$t_R / \lambda_E \leq 0.3$$

であるときに、特に有効である。波長 λ_E に対するフォトレジスト層の相対厚さ t_R / λ_E が厚すぎると、基板上面からのレーザービームの反射に起因するパターンのダレが小さくなるので、本発明によるパターン形状改善効果は小さくなる。なお、相対厚さ t_R / λ_E は、形成する凹凸パターンの幅と深さによって制限され、通常、

$$0.03 \leq t_R / \lambda_E$$

である。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、フォトレジスト層に形成される凹凸パターンの最小幅を W_P としたとき、

$$W_P / \lambda_E \leq 0.9$$

であるとき、特に

$$W_P / \lambda_E \leq 0.5$$

であるときに、特に有効である。波長 λ_E に対する凹凸パターンの相対最小幅 W_P / λ_E が大きすぎると、基板上面からのレーザービームの反射に起因するパターンのダレが小さくなるので、本発明によるパターン形状改善効果は小さくなる。ただし、相対最小幅 W_P / λ_E が小さすぎると、光学的制限により、本発明を適用しても高精度のパターンが形成できなくなるので、好ましくは

$$0.2 \leq W_P / \lambda_E$$

とし、より好ましくは

$$0.3 \leq W_P / \lambda_E$$

とする。なお、フォトレジスト層に形成する凹凸パターンとは、媒体のグループ

やプリピットを形成するためのパターンである。グルーブを有する媒体を製造する場合における上記最小幅とは、グルーブまたはランド（グルーブ間に存在する領域）を形成するための凹部または凸部の幅の最小値である。

【 0 0 1 7 】

本発明で使用するレーザビームの波長 λ_E は特に限定されないが、波長 λ_E が短いほど微細なパターンが形成できる。したがって、波長 λ_E は短いことが好ましい。ただし、著しく短波長のレーザは実用化が困難であり、また、対応するフォトレジストの開発も困難である。そのため、波長 λ_E は、好ましくは200～500nmとし、より好ましくは250～420nmとする。

【 0 0 1 8 】

本発明は、レーザビームを用いた露光によりパターンを形成する方法に有効である。すなわち、照射面内におけるエネルギー分布が均一ではなくガウス分布をもつ露光光を用いる場合に有効である。

【 0 0 1 9 】

本発明において、フォトレジスト層に形成される凹凸パターンの断面形状は、矩形または台形であってもよく、三角形であってもよい。例えば、媒体のグルーブに対応する溝パターンを形成する場合、断面がU字状の溝であってもよく、断面がV字状の溝であってもよい。潜像パターンを形成する際に、フォトレジスト層の下面まで届く程度の十分に高い強度のレーザビームを照射すればU字状の溝が形成され、フォトレジスト層の下面まで届かない比較的弱い強度のレーザビームを照射すればV字状の溝が形成される。なお、これら2種の溝を、1枚のフォトレジスト原盤中に併存させることもできる。

【 0 0 2 0 】

本発明において、フォトレジスト原盤の作製に用いる基板の構成材料は特に限定されず、例えば、ガラス、金属、半金属等のいずれであってもよい。

【 0 0 2 1 】

なお、光吸収層は、必要に応じ、基板の裏面、すなわちフォトレジスト層形成面とは反対側の面にも設けてよい。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

実施例 1スタンパNo. 1

研磨されたガラス基板上に、カップリング剤層を形成した後、光吸収剤を含有する塗膜をスピコート法により形成した。塗布液には、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(ジェニカル)を光吸収剤として含有する東京応化工業(株)製SW K T5D60を用いた。なお、熱硬化後の塗膜のi線(波長365nm)に対する吸収係数は、0.35である。この塗膜を180℃で5分間ベーキングして硬化すると共に残留溶剤を除去し、厚さ52nmの光吸収層とした。

【0023】

次いで、光吸収層上に、フォトレジスト(日本ゼオン(株)製DVR100)をスピコートし、ベーキングにより残留溶剤を蒸発させて、厚さ24nmのフォトレジスト層とした。

【0024】

次いで、ソニー(株)製カッティングマシンを用い、ピッチ300nm、グルーブ幅(凹凸パターンの最小幅 W_p)150nmのグルーブパターンの形成を目的として、Krレーザ(波長 $\lambda_E = 351\text{nm}$)によってフォトレジスト層に対し露光を行った。次いで、現像を行って、フォトレジスト原盤を得た。

【0025】

このフォトレジスト原盤のフォトレジスト層表面に、無電解めっきによりNi薄膜を形成した。次に、このNi薄膜を下地として電鍍を行い、Ni電鍍膜を形成した。次いで、Ni薄膜およびNi電鍍膜からなる積層体をフォトレジスト層から剥離し、スタンパNo. 1を得た。

【0026】

スタンパNo. 2

光吸収層として、スパッタリングにより形成した厚さ100nmの CeO_2 膜を用い、この CeO_2 膜上にカップリング剤層を形成した後、フォトレジスト層を形成した。このほかはスタンパNo. 1作製の際と同様にして、スタンパNo. 2を作製した。

【 0 0 2 7 】

評価

各スタンプに形成された凹凸パターンについて、A F M（原子間力顕微鏡）を用いて凸部の高さ、その半値幅およびその側面の傾斜角を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

図 1 にスタンプ No. 1 の A F M 像を、図 2 にスタンプ No. 2 の A F M 像をそれぞれ示す。これらの A F M 像において、濃色の領域が凹部であり、淡色の領域が凸部である。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

スタンプ No.	W_p (nm)	W_p/λ_E	高さ (nm)	半値幅 (nm)	右側面 傾斜角 (deg)	左側面 傾斜角 (deg)
1	150	0.427	22.19	152	22.0	25.4
2 (比較)	150	0.427	13.85	178	8.4	7.5

【 0 0 3 0 】

表 1 から本発明の効果が明らかである。すなわち、本発明を適用して製造されたスタンプでは、凹凸パターンの最小幅 W_p が露光波長 λ_E の $1/2$ より小さいにもかかわらず、断面形状の極めてシャープなパターンが形成されており、また、フォトレジスト層の膜減りが減少した結果、パターンニング前のフォトレジスト層厚に極めて近い凸部高さが得られている。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

フォトレジスト層の厚さを 25 nm とし、また、露光時に設定する凹凸パターンの最小幅（グループ幅） W_p を表 2 に示す値とした。そのほかは、実施例 1 におけるスタンプ No. 1 作製の際と同様にして、スタンプを作製した。また、比較のために、光吸収層をもたないフォトレジスト原盤を用いたほかは同様にしてスタンプを作製した。

【 0 0 3 2 】

これらのスタンプについて、AFMにより凸部の高さおよびその側面の傾斜角を測定した。結果を表2に示す。なお、表2に示す平均傾斜角は、凸部の左側面と右側面との平均値である。

【 0 0 3 3 】

【表2】

W_p (nm)	W_p/λ_E	高さ (nm)		平均傾斜角 (deg)	
		光吸収層 あり	光吸収層 無し	光吸収層 あり	光吸収層 無し
150	0.427	23.6	—	21.2	—
162.5	0.463	23.8	19.9	21.3	8.4
175	0.500	24.5	24.3	20.1	9.2
197.5	0.563	—	24.5	—	10.5

【 0 0 3 4 】

表2から、光吸収層を設けたフォトレジスト原盤を使用することにより、凸部の傾斜角が著しく大きくなること、すなわちパターン形状のダレが著しく改善されること、がわかる。また、

$$W_p/\lambda_E < 0.5$$

であるときに、パターン高さの減少を抑制する効果が特に高くなることがわかる。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

本発明では、フォトレジスト原盤を作製するに際し、フォトレジスト層に接して光吸収層を設けるため、凹凸パターンの最小幅 W_p が露光用レーザービームの波長 λ_E の半分以下と小さい場合でも、パターンの高さ減少およびダレを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真であって、本発明を利

用して製造されたスタンプの原子間力顕微鏡像である。

【図 2】

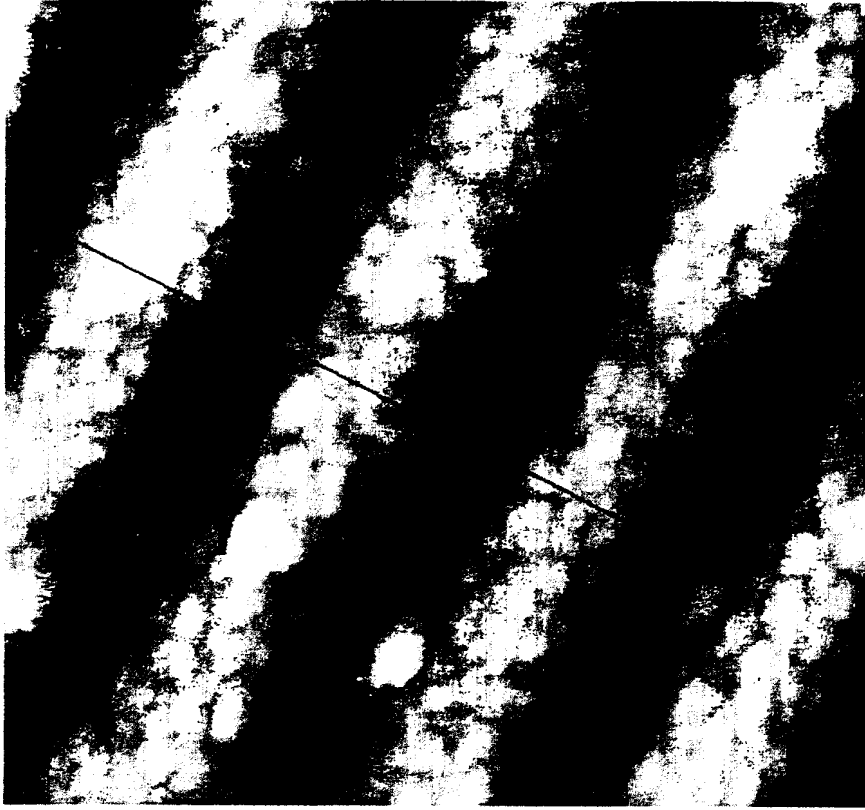
基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真であって、従来の方法を利用して製造されたスタンプの原子間力顕微鏡像である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光情報媒体の製造に用いるフォトレジスト原盤において、露光波長の半分程度の最小幅をもつ微細なパターンを形成するに際し、パターン高さの減少を抑え、また、パターンのダレを改善する。

【解決手段】 基板上にフォトレジスト層を形成し、このフォトレジスト層上からレーザビームを照射してフォトレジスト層に潜像を形成し、この潜像を現像して凹凸パターンを形成することによりフォトレジスト原盤を製造するに際し、基板とフォトレジスト層との間に、フォトレジスト層に接して、前記レーザビームの波長において光吸収性を示す光吸収層を設ける光情報媒体用フォトレジスト原盤の製造方法。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 5 3 0 3 0
受付番号	5 0 1 0 0 2 7 7 6 0 2
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 3 年 2 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年 2月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名 ティーディーケイ株式会社